

**Production of polyurethane foam with improved properties, especially low thermal conductivity at low temperature**

**Patent number:** DE19822944  
**Publication date:** 1999-11-25  
**Inventor:** ZIPFEL LOTHAR (DE); KRUECKE WERNER (DE)  
**Applicant:** SOLVAY FLUOR & DERIVATE (DE)  
**Classification:**  
- international: C08L75/04; C08J9/14  
- european: C08J9/14H2F; C08J9/14P; C08J9/14H2F; C08G18/48A8; C08J9/14P  
**Application number:** DE19981022944 19980522  
**Priority number(s):** DE19981022944 19980522

**Abstract of DE19822944**

A blowing agent for the production of polyurethane (PU) foam with improved properties contains (a) pentafluoropropane and/or pentafluorobutane and (b) at least one other component selected from optionally halogenated low-boiling hydrocarbons, ethers or halo-ethers and other fluoro-hydrocarbons. A process for the production of PU foam in which the blowing agent comprises a mixture containing (a) pentafluoropropane (or 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa)) and/or pentafluorobutane (preferably 1,1,1,3,3-pentafluorobutane 365mfc) and (b) at least one other component selected from optionally halogen-substituted low-boiling hydrocarbons and halogenated ethers, difluoromethane (HFC-32), difluoroethane (preferably 1,1-difluoroethane (HFC-152a)), 1,1,2,2-tetrafluoroethane (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), pentafluoropropane (preferably 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa)), hexafluoropropane (preferably 1,1,2,3,3,3- or 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236ea and HFC-236fa)) and heptafluoropropane (preferably 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea)). Independent claims are also included for (a) mainly closed-cell PU foam containing the above blowing agent compositions; (b) a blowing agent mixture for the production of PU foam with improved properties with regard to thermal conductivity at low temperature, containing or comprising from 1 to 99 wt% HFC-365mfc and from more than 50 to 99 wt% fluorocarbon(s) selected from HFC-134a, HFC-245fa, HFC-227ea.

Corresponds to U.S. 6,380,275

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 198 22 944 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 L 75/04  
C 08 J 9/14

⑦ Aktenzeichen: 198 22 944.5  
② Anmeldetag: 22. 5. 98  
④ Offenlegungstag: 25. 11. 99

DE 198 22 944 A 1

⑦ Anmelder:

Solvay Fluor und Derivate GmbH, 30173 Hannover,  
DE

⑦ Erfinder:

Krücke, Werner, 30163 Hannover, DE; Zipfel, Lothar,  
Dr., 30880 Laatzen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

WO 98 27 145  
WO 98 02 484

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Herstellung von Polyurethanschäumen

⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen. Als Treibmittel wird eine Zusammensetzung verwendet, die Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Pentafluorbutan, vorzugsweise Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea); Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe; niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Ether enthält oder daraus besteht.

DE 198 22 944 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen.

Polyurethanschäumstoffe werden als wärme- bzw. geräuschkämmende Baumaterialien eingesetzt. Die Herstellung von Ein- und Mehrkomponentenpolyurethanschäumen mit Treibmitteln auf Basis von verflüssigtem CO<sub>2</sub> wird in der WO 96/14354 offenbart.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumstoffen mittels eines ausgewählten, neuartigen, vorteilhaften Treibmittels anzugeben. Diese Aufgabe wird durch das Verfahren und die Treibmittel der vorliegenden Erfindung gelöst.

Ausgangspunkt war die überraschende Erkenntnis, daß Pentafluorpropan, besonders Pentafluorpropan (HFC-245fa) bzw. Pentafluorbutan, besonders 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) im Gemisch mit bestimmten weiteren Treibmitteln eine für die Herstellung von Polyurethanschäumstoffen sehr gut geeignete Zusammensetzung liefert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumstoffen mit Hilfe eines Treibmittels sieht vor, daß man als Treibmittel eine Zusammensetzung verwendet, die a) Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa) und/oder Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

Sofern man ein Pentafluorpropan einsetzt, verwendet man bevorzugt HFC-245fa. Sofern man ein Pentafluorbutan einsetzt, verwendet man bevorzugt HFC-365mfc. Dies wird im folgenden näher erläutert.

Gemäß einer Ausführungsform verwendet man ein Treibmittel, welches 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan sowie mindestens eines der unter b) genannten Treibmittel aufweist.

Gemäß einer anderen Ausführungsform verwendet man ein Treibmittel, welches 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan sowie mindestens ein weiteres, von 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan verschiedenes, unter b) genanntes Treibmittel aufweist (die Verwendung von reinem Pentafluorpropan gehört nicht zur Erfindung). Eine brauchbare Mischung ist z. B. HFC-245fa und HFC-152a und/oder HFC-32, gegebenenfalls unter Zusatz von verflüssigtem CO<sub>2</sub>.

Bevorzugt ist die Ausführungsform, welche 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan als unter a) genannte Komponente aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht bevorzugt vor, daß man als Treibmittel eine Zusammensetzung verwendet, die 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluor-

propan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

Der Begriff "niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether" bedeutet Verbindungen mit einem Siedepunkt unterhalb von 70°C.

Geeignete Kohlenwasserstoffe sind z. B. Ethan, Propan, Butan, Pentan und Hexan sowie deren Gemische. Dabei können isomerenreine Verbindungen oder Gemische von verschiedenen Isomeren eingesetzt werden. Unter "Butan" werden Gemische von n-Butan und i-Butan verstanden. Solche Gemische sind handelsüblich. Reines n-Butan oder i-Butan oder deren Gemisch in beliebiger Zusammensetzung ist auch verwendbar, aber sehr teuer. Analoges gilt für höhere Homologe wie Pentan etc. Ein brauchbarer halogenierter Kohlenwasserstoff ist z. B. CH<sub>3</sub>Cl.

Die Treibmittelzusammensetzungen enthalten vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%.

Gut geeignet zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren sind auch Treibmittelzusammensetzungen, die zusätzlich zu HFC-365mfc und einem oder mehreren der oben angegebenen Fluorkohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffe außerdem verflüssigtes Kohlendioxid enthalten. Vorzugsweise sind dann 2 bis 50 Gew.-% an CO<sub>2</sub> in der Treibmittelzusammensetzung enthalten. Außerdem kann die Treibmittelzusammensetzung noch bis zu 30 Gew.-% an Zusätzen enthalten, welche die Eigenschaften des herzustellenden Kunststoffes modifizieren.

Sehr gut geeignet als Treibmittel sind z. B. die folgenden Zusammensetzungen, die enthalten oder bestehen können aus (Beispiele für Zusammensetzungen mit Angabe der Gewichtsteile in Klammern):

- HFC-365mfc und HFC-152a (70 : 30);
- HFC-365mfc und HFC-32 (70 : 30);
- HFC-365mfc, HFC-152a und CO<sub>2</sub> (60 : 30 : 10);
- HFC-365mfc, HFC-32 und CO<sub>2</sub> (60 : 30 : 10);
- HFC-365mfc, HFC-152a und Butan (60 : 30 : 10);
- HFC-365mfc, HFC-32 und Butan (60 : 30 : 10);
- HFC-365mfc, HFC-152a und HFC-134a (60 : 25 : 15);
- HFC-365mfc, HFC-32 und HFC-134a (60 : 25 : 15);
- HFC-365mfc und Dimethylether (80 : 20);
- HFC-365mfc und Pentan (50 : 50);
- HFC-365mfc und Propan (70 : 30);
- HFC-365mfc und Ethan (90 : 10);
- HFC-365mfc, Pentan und CO<sub>2</sub> (45 : 45 : 10);
- HFC-365mfc, Butan und CO<sub>2</sub> (50 : 40 : 10);
- HFC-365mfc, Propan und CO<sub>2</sub> (70 : 20 : 10);
- HFC-365mfc, Ethan und CO<sub>2</sub> (90 : 5 : 5).

Bevorzugte Treibmittelzusammensetzungen enthalten 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und/oder Difluormethan 1,1-Difluorethan, oder sie bestehen aus diesen Verbindungen. Ganz besonders setzt man Zusammensetzungen ein, welche 10 bis 70 Gew.-% des HFC-365mfc und 90 bis 30 Gew.-% des HFC-152a oder HFC-32 enthalten oder daraus bestehen.

Zu den hervorragend gut brauchbaren Flammenschutzmitteln gehören beispielsweise reaktive Flammenschutzmittel wie bromierte Polyole. Ebenfalls geeignet sind Flammenschutzmittel auf Basis von organischen Phosphorverbindungen, beispielsweise Phosphatester und Phosphonester. Diese weisen organische Gruppen auf, die auch durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein können. Die organischen Gruppen können aliphatischen oder aromatischen Charakter aufweisen. Sehr gut geeignet sind Phosphatester und Phosphonatester, die durch drei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, die ein oder zwei Halogenatome aufweisen können, substituiert sind, beispielsweise Trischlorisopropylphosphat, Tris-

chlorethylphosphat, Trischlorpropylphosphat, Dimethylethylphosphat, Trisdichlorisopropylphosphat, Dimethylmethylethylphosphonat, vorzugsweise Trischlorpropylphosphat.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen sieht vor, daß, sofern a) HFC-365mfc und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), aber kein CO<sub>2</sub>, niedrigsiedende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether oder halogenierte Ether enthalten sind, die Treibmittelzusammensetzung weniger als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% an 1,1,1,2-Tetrafluorethan; 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan enthält oder daraus besteht.

Die effektive Menge an Treibmittelzusammensetzung, die man im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzt, kann durch einfache Handversuche ermittelt werden. Vorteilhaft wird die Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus zu verschäumendem Kunststoff bzw. den Vorprodukten (Polyol, Isocyanat, Hilfsmittel) und Treibmittelzusammensetzung, eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind im wesentlichen geschlossenzellige Polyurethanschaumstoffe, die durch einen Gehalt der im erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendenden Treibmittelzusammensetzung in den Zellen gekennzeichnet ist.

Man kann erfindungsgemäß Hart-, aber auch Weichschaumstoffe auf Isocyanat-Basis herstellen. Die Herstellung solcher Schaumstoffe und die dafür verwendbaren Grundmaterialien und die Art der Schaumherstellung werden in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 381 986; in "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Auflage, Band A21, Seiten 665-680; den internationalen Patentanmeldungen WO 92/00345, 96/30439, 96/14354 und der deutschen Offenlegungsschrift DE 44 22 714 A1 offenbart. Man setzt Polyisocyanate beispielsweise mit 2 bis 4 Isocyanat-Gruppen ein.

Sie weisen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 18 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 15 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15 C-Atomen auf. Technisch besonders bevorzugte Ausgangskomponenten sind beispielsweise 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanat und deren Mischungen. Es können auch sogenannte "modifizierte Polyisocyanate" eingesetzt werden, welche Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen enthalten.

Weitere Ausgangskomponenten sind Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen. Es handelt sich insbesondere um Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10.000, welche vorzugsweise 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisen und außerdem Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carbonylgruppen aufweisen können.

Gegebenenfalls können weitere Hilfs- und Zusatzmittel mitverwendet werden. Beispielsweise kann man zusätzlich chemische Treibmittel wie Wasser bzw. andere leicht flüchtige organische Substanzen als physikalisches Treibmittel einsetzen. Einsetzbar sind auch Katalysatoren wie beispielsweise tertiäre Amine, wie Dimethylcyclohexylamin, und/oder organische Metallverbindungen wie beispielsweise Zinnsalze von Carbonsäuren. Es können oberflächenaktive

Zusatzstoffe wie Emulgatoren oder Schaumstabilisatoren, beispielsweise Siloxanpolyethercopolymere eingesetzt werden, Reaktionsverzögerer, Zellregler wie Paraffine, Fettkohole oder Dimethylpolysiloxane, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel wie Phosphatester oder Phosphonatester, wie beispielsweise Trischlorisopropylphosphat. Einsetzbar sind weiterhin Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Antistatika, Nukleierungsmittel, Porenreglersubstanzen oder biozid wirksame Wirkstoffe.

Gut geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 96/14354 genannt. Dazu zählen organische Amine, Aminoalkohole und Aminoether wie Morphinverbindungen, beispielsweise Dimethylcyclohexylamin, Diethanolamin, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, 2-Dimethylaminoethyl-2,2-Dimorpholinodiethylether, N,N-Dimethylaminoethylmorpholin, N-Dimethylmorpholin. Auch metallorganische Verbindungen wie beispielsweise Zinn-, Kobalt- oder Eisenverbindungen sind brauchbar als Katalysator. Einsetzbar ist beispielsweise Zinndioctoat, Kobaltnaphthenat, Dibutylzinndilaurat und Eisenacetylacetonat.

Die Treibmittel können Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten wie Wasser, einen oder mehrere Katalysatoren, Flammenschutzmittel, Emulgatoren, Schaumstabilisatoren, Bindemittel, Vernetzungsmittel, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel und gegebenenfalls weitere Treibgase. Das Treibmittel kann z. B. den Propolymeren aus Polyol und Poly- oder Diisocyanat zugesetzt werden, welches dann verschäumt wird.

Vorteilhaft am erfindungsgemäßen Verfahren ist zunächst, daß die angewendete Treibmittelzusammensetzung, die ebenfalls zur Erfindung gehört, günstige Eigenschaften im Hinblick auf ODP, GWP und Photosmog besitzt. Verglichen mit Polyurethanschaumstoffen, die mit reinen Kohlenwasserstoffen als Treibmittel hergestellt worden sind, zeichnen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffe durch eine bessere Wärmeleitzahl aus.

Ein besonderer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyurethanschaumstoffe kommt bei tieferen Temperaturen, zumeist unterhalb von etwa 15°C, zum Tragen. Erstaunlicherweise besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyurethanschaumstoffe nicht nur eine günstigere Wärmeleitzahl (d. h. der Wärmeübergang ist niedriger) als Schaumstoffe, die aus reinen Kohlenwasserstoffen hergestellt wurden, sondern selbst gegenüber Schaumstoffen, die mit reinem Pentafluorbutan (HFC-365mfc) ist die Wärmeleitzahl geringer. In weitgehend geschlossenzelligen Polyurethanschaumstoffen, die mit Treibmittelgemischen, welche Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mindestens 1 der obengenannten weiteren Treibmittel aufweisen, macht sich bezüglich der Wärmeleitzahl, d. h. der Wärmedämmungsfähigkeit ein synergistischer Effekt der verwendeten Treibmittelmischungen bemerkbar. Die unter Verwendung von Pentafluorbutan, vorzugsweise HFC-365mfc und mindestens einem weiteren der oben angegebenen Treibmittel erhältlichen Polyurethanschaumstoffe eignen sich infolgedessen besonders gut zur Dämmung gegen Kälte in einem Temperaturbereich unterhalb von etwa 15°C.

#### Beispiel

#### Herstellung von PU-Schaumstoffen

Zur Herstellung des PUR-Schaumstoffes wurde als eine Ausgangskomponente eine Polyolmischung, bestehend aus

40 Gewichtsteilen eines Ethylendiamin/Propylenoxid-Polyethers (OH-Zahl 480), 60 Gewichtsteile eines Sorbitol/Glycerin/Propylenoxid-Polyethers (OHZ 490), 1 Gewichtsteil Schaumstabilisator (Typ DC 193 der Dow Corning Corp.) und 1,5 Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin eingesetzt. Diphénylmethandiisocyanat wurde als Isocyanatkomponente in einer um 10 Gew.-% erhöhten stöchiometrischen Menge eingesetzt.

Die PUR-Schaumstoffe wurden auf einer Niederdruckanlage mit einer Austragsleistung von ca. 8 kg/min. mit der eine Dosierung von 3 Komponenten möglich ist, hergestellt. Als Mischaggregat diente ein statischer Mischer.

#### a) Verwendung von HFC-365mfc/152a

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 30 Gewichtsteilen, bezogen auf Polyolkomponente, eingesetzt. Erfindungsgemäß bestand die Treibmittelzusammensetzung aus 70 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 30 Gewichtsteilen HFC-152a. Zusätzlich wurde 1 Gewichtsteil Wasser als chemisches Treibmittel mitverwendet. Mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 32 kg/m<sup>3</sup> mit geringer Schrumpfung hergestellt.

#### b) Verwendung von HFC-365mfc/32

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 30 Gewichtsteilen, bezogen auf Polyolkomponente, eingesetzt. Erfindungsgemäß bestand die Treibmittelzusammensetzung aus 80 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 20 Gewichtsteilen HFC-32. Zusätzlich wurde 1 Gewichtsteil Wasser als chemisches Treibmittel mitverwendet. Mit dieser erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 28 kg/m<sup>3</sup> mit geringer Schrumpfung hergestellt.

#### c) Verwendung von HFC-365mfc/152a/CO<sub>2</sub>

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 22 Gewichtsteilen, bezogen auf Polyolkomponente, eingesetzt. Erfindungsgemäß bestand die Treibmittelzusammensetzung aus 70 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 30 Gewichtsteilen HFC-152a. Zusätzlich zur erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde gemäß - DE 44 39 082 - 8 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid mitverwendet. Ferner wurde 1 Gewichtsteil Wasser als chemisches Treibmittel mitverwendet.

Mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 26 kg/m<sup>3</sup> mit geringer Schrumpfung hergestellt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Treibmittel eine Zusammensetzung verwendet, die a) Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa) und/oder Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende, gegebenenfalls halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether, Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-

Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusammensetzungen einsetzt, die 5 bis 95 Gew.-% HFC-365mfc enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Treibmittel eine der folgenden Zusammensetzungen einsetzt, die enthalten oder bestehen aus: HFC-365mfc und HFC-152a; HFC-365mfc und HFC-32; HFC-365mfc, HF-152a und CO<sub>2</sub>; HFC-365mfc, HFC-32 und CO<sub>2</sub>; HFC-365mfc, HFC-152a und Butan; HFC-365mfc, HFC-32 und Butan; HFC-365mfc, HFC-152a und HFC-134a; HFC-365mfc, HFC-32 und HFC-134a; HFC-365mfc und Dimethylether; HFC-365mfc und Pentan; HFC-365mfc und Propan; HFC-365mfc und Ethan; HFC-365mfc, Pentan und CO<sub>2</sub>; HFC-365mfc, Butan und CO<sub>2</sub>; HFC-365mfc, Propan und CO<sub>2</sub>; HFC-3E5mfc, Ethan und CO<sub>2</sub>.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Zusammensetzungen einsetzt, die 10 bis 70 Gew.-% HFC-365mfc und 90 bis 30 Gew.-% der anderen Komponente(n), insbesondere HFC-32 und/oder HFC-152a enthalten oder daraus bestehen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibmittelzusammensetzung zusätzlich 2 bzw. 50 Gew.-% CO<sub>2</sub> enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibmittelzusammensetzung bis zu 30 Gew.-% an die Eigenschaften des Kunststoffes modifizierende Zusätze enthält, insbesondere Flammschutzmittel oder Weichmacher.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus Polyurethan und Treibmittelzusammensetzung, einsetzt.

8. Vorwiegend geschlossenzellige Polyurethanschäume, gekennzeichnet durch einen Gehalt einer Treibmittelzusammensetzung, die a) Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa), und/oder Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc), und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrigsiedende, gegebenenfalls halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether, Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

9. Treibmittelgemisch, verwendbar zur Herstellung von PU-Schaumstoffen mit verbesserten Eigenschaften bezüglich der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, enthaltend oder bestehend aus 1 bis <50 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und >50 bis 99 Gew.-% mindestens eines Fluorkohlenwasserstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,1,1,2-Tetrafluorethan,

1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan und 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65